

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-54072

(P2002-54072A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-ロ-ト ⁷ (参考)
D 0 6 M 13/332		D 0 6 M 13/332	4 L 0 3 1
C 0 9 K 3/16	1 0 2	C 0 9 K 3/16	1 0 2 E 4 L 0 3 3
	1 0 4		1 0 4 E
	1 0 5		1 0 5 C
	1 0 7		1 0 7 D
審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2001-154559 (P2001-154559)	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成13年5月23日 (2001.5.23)	(72) 発明者	加々良 靖之 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-152081 (P2000-152081)	(72) 発明者	木村 澄 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
(32) 優先日	平成12年5月23日 (2000.5.23)	Fターム(参考)	4L031 AA02 AA03 AA18 AA20 AB01 A532 BA13 BA34 BA35 BA38 DA14 4L033 AA02 AA03 AA07 AA08 AB01 AB05 AC08 BA48 BA60 BA66
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2000-163391 (P2000-163391)		
(32) 優先日	平成12年5月31日 (2000.5.31)		
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		

(54) 【発明の名称】 繊維用帯電防止剤

(57) 【要約】

【課題】 繊維に優れた帯電防止能を付与し、かつ、防錆性、ウォータースポットの発現抑制及び低起泡性に優れた帯電防止剤を提供することを目的とする。

【解決手段】 20℃における飽和水溶液の水蒸気圧が2.0～16.7 mmHgである化合物(A)と、4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤(B)と、アミノホスフェート型燐酸エステル(C)とを必須成分として含有することを特徴とする繊維用帯電防止剤を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 20℃における飽和水溶液の水蒸気圧が2.0～16.7mmHgである化合物(A)と、4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤(B)と、アミノホスフェート型磷酸エステル(C)とを必須成分として含有することを特徴とする繊維用帯電防止剤。

【請求項2】 (A)が、硝酸もしくは塩酸のアルカリ金属塩、硝酸もしくは塩酸のアルカリ土類金属塩、硫酸のアルカリ金属塩、グアニジン塩、カルボン酸金属塩、及び糖類から選ばれた1種以上の化合物である請求項1記載の帯電防止剤。

【請求項3】 (B)のHLLB値が、9～24である請求項1又は2記載の帯電防止剤。

【請求項4】 (A)/(B)/(C)の質量比が、45～95/0.5～2.5/3～4.5である請求項1～3の何れか記載の帯電防止剤。

【請求項5】 請求項1～4の何れか記載の帯電防止剤で処理された繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、繊維用帯電防止剤に関する。更に詳しくは、後加工で複雑に帯電防止性を付与し得る繊維用帯電防止剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、繊維用帯電防止剤として、例えば、カチオンポリマーにグアニジン塩及び/又は無機塩を併用したもの(特開昭61-69884号公報)やアミノホスフェート型磷酸エステルとグアニジン塩とを併用したもの(特公昭61-58592号公報)が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特開昭61-69884号公報に記載の帯電防止剤では、加工装置の材質によっては錆を発生させる問題や前工程において生地に残留したアニオン系の薬剤とのコンプレックスによって生ずるスカムの問題がある。また、特公昭61-58592号公報に記載の帯電防止剤では、帯電防止能が現在の要求性能に対して不十分であるのに加えて、タフタ等の渾地の生地にウォータースポット(生地に水滴が付着し、乾燥後に発現する輪状のシミであり、繊維と薬剤との親和性が少ないと起こりやすい。)を発生しやすい等の問題がある。また、従来の帯電防止剤は、処理装置内で起泡が激しく、加工装置や処理条件によっては帯電防止処理が極めて困難になるという問題がある。すなわち、本発明は、繊維に優れた帯電防止性を付与し、かつ、防錆性、ウォータースポットの発現抑制及び低起泡性に優れた帯電防止剤を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、特定の水蒸気圧(飽和

水溶液)を有する化合物と、特定の界面活性剤と、特定の磷酸エステルとを組み合わせるにより上記問題点を解決し得ることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明の繊維用帯電防止剤の特徴は、20℃における飽和水溶液の水蒸気圧が2.0～16.7mmHgである化合物(A)と、4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤(B)と、アミノホスフェート型磷酸エステル(C)とを必須成分として含有する点にある。本発明はまた、上記帯電防止剤で処理された繊維でもある。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明の化合物(A)は、無機化合物であっても有機化合物であってもよい。無機化合物としては、硝酸又は塩酸のアルカリ金属塩、硝酸又は塩酸のアルカリ土類金属塩及び硫酸のアルカリ金属塩等が使用できる。硝酸のアルカリ金属塩としては、硝酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等が挙げられる。硝酸のアルカリ土類金属塩としては、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸バリウム等が挙げられる。塩酸のアルカリ金属塩としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム等が挙げられる。塩酸のアルカリ土類金属塩としては、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム等が挙げられる。硫酸のアルカリ金属塩としては、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等が挙げられる。これらの中で好ましいものは、硝酸又は塩酸のアルカリ金属塩及び硝酸又は塩酸のアルカリ土類金属塩であり、特に好ましくは硝酸リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムである。

【0006】 有機化合物としては、グアニジン塩、カルボン酸金属塩及び糖類等が使用できる。グアニジン塩としては、塩酸グアニジン、スルファミン酸グアニジン、硫酸グアニジン、メチル硫酸グアニジン、エチル硫酸グアニジン等が挙げられる。カルボン酸金属塩としては、酢酸塩、乳酸塩、乳酸塩等の炭素数1～5のカルボン酸(オキシカルボン酸を含む)のアルカリ金属塩などが挙げられる。酢酸塩としては、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等が挙げられ、乳酸塩としては、乳酸リチウム、乳酸ナトリウム等が挙げられ、乳酸塩としては乳酸リチウム等が挙げられる。糖類としては、ショ糖、果糖、エリスリトール、ソルビトール等が挙げられる。これらの中で好ましいものは、グアニジン塩、カルボン酸金属塩であり、更に好ましくはグアニジン塩、酢酸塩、特に好ましくは塩酸グアニジン、スルファミン酸グアニジン、硫酸グアニジン、メチル硫酸グアニジン、エチル硫酸グアニジン、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムである。これらの化合物(A)は、1種又は2種以上の混合物で使用できる。

【0007】 20℃における(A)の飽和水溶液の水蒸気圧は、通常2.0～16.7mmHg、好ましくは2.2～16.6mmHg、更に好ましくは2.5～16.5mmHgである。2.0mmHg未満の化合物は

水酸化ナトリウム (0.61 mmHg) 等皮膜に対する刺激が顕著なものが多いため好ましくない。16.7 mmHg を越えると、帯電防止性能、特に低温下での帯電防止性能が低下する傾向がある。なお、20℃における (A) の飽和水溶液の水蒸気圧は、文献値 (例えば、化学便覧基礎編 [丸善]、物理化学データ [裳華房] 等に記載のもの) が挙げられる) を用いる。物質の文献値がない場合は、(A) の飽和水溶液を入れた密閉容器中の気



【0009】式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表し、これらの炭化水素基の炭素数は、通常 1~20、好ましくは 1~18、さらに好ましくは 1~16 である。

【0010】脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ウンデシル基等が挙げられる。脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ベンジル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等が挙げられる。これらの基の中で好ましくは脂肪族炭化水素基である。

【0011】また、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のうち少なくとも一つの炭化水素基は、通常炭素数が 3 以上、好ましくは 4~18 であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の炭素数の合計は、通常 8~23、好ましくは 9~21 であり、場合によっては、さらに好ましくは 9~16、とくに好ましくは 10~15 である。Q としては、塩素及び臭素等のハロゲン、メトサルフェート、エトサルフェート、ヒドロキド、カーボネート等が挙げられる。これらの中で好ましくは、ハロゲン、メトサルフェートおよびエトサルフェートである。

【0012】一般式 (1) で表される化合物としては、例えば、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルエチルジメチルアンモニウムカーボネート、ラウリルトリエチルアンモニウムヒドロキド、ラウリルトリメチルアンモニウムエトサルフェート、ジブチルジメチルアンモニウムブロマイド、2-エチルヘキシルトリメチルアンモニウムメトサルフェート及びジヘキシルジメチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。

【0013】一般式 (1) で表される化合物は、公知の方法で得ることができ、通常 3 級アミンを 4 級化剤で 4 級化することにより得られる。例えば、③ 級アミン化合物の水懸濁液中にジメチル硫酸を滴下しながら反応温

相部分の 20℃ における温度から容易に算出することもできる。

【0008】4 級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤 (B) は、芳香族及び/又は脂肪族化合物が使用でき、これ以外に 4 級アンモニウムカチオン基を持つ重合体也可以使用。芳香族及び/又は脂肪族化合物としては、一般式 (1) で表される化合物が挙げられる。

(1)

度 5~50℃ で攪拌し、同温度で 1 時間熟成後、水溶液として得る方法、⑤ 50℃~150℃ に加熱した 3 級アミン化合物に攪拌下、ジメチル硫酸を滴下し同温度で 1 時間熟成することにより得る方法が例示できる。

【0014】一般式 (1) で表される化合物を合成する際の 4 級化剤には様々なものがあるが、例えば炭素数 1~12 のアルキルハライド、ジアルキルカーボネート、ジメチル硫酸及びジエチル硫酸等が挙げられる。アルキルハライドとしては、メチルクロライド、メチルブロマイド、エチルブロマイド、ブチルクロライド、2-エチルヘキシルブロマイド、デシルクロライド等が挙げられる。ジアルキルカーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びジブチルカーボネート等が挙げられる。

【0015】4 級アンモニウムカチオン基を持つ重合体としては、4 級アンモニウムカチオン基含有ビニル (共) 重合体、4 級アンモニウムカチオン基含有ポリウレタン、4 級アンモニウムカチオン基含有ポリエステル及びこれらの混合物等が挙げられる。これらの中で好ましいものは、4 級アンモニウムカチオン基含有ビニル (共) 重合体である。

【0016】4 級アンモニウムカチオン基含有ビニル (共) 重合体を構成する単量体としては、4 級アンモニウムカチオン基含有ビニルモノマーが使用でき、例えば、(メタ) アクリロキシトリアルキルアンモニウム塩、(メタ) アクリロキシアルキレントリアルキルアンモニウム塩等が挙げられる。

【0017】(メタ) アクリロキシトリアルキルアンモニウム塩としては、(メタ) アクリロキシトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ) アクリロキシジメチルエチルアンモニウムメトサルフェート、(メタ) アクリロキシトリメチルアンモニウムブロマイド、(メタ) アクリロキシジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、(メタ) アクリロキシトリエチルアンモニウムクロライド、(メタ) アクリロキシジメチルブチルアンモニウムメトサルフェート、(メタ) アクリロキシジメチルヘキシルアンモニウムブロマイド及び (メタ) アクリロ

キシジメチルデシルアンモニウムエトサルフェート等が挙げられる。

【0018】(メタ)アクリロキシアルキレントリアルキルアンモニウム塩としては、(メタ)アクリロキシエチレントリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロキシエチレントリメチルアンモニウムメトサルフェート及び(メタ)アクリロキシエチレントリメチルアンモニウムブロマイド等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートが4級化物が挙げられる。これら4級アンモニウムカチオン基含有モノマーを製造する際に用いられる4級化剤は、上記と同じものが使用できる。

【0019】その他4級アンモニウムカチオン基含有ビニルモノマーとしては、N、N-ジアルキルアミノアルキルアミドやジアルキルアミン等の4級化物が挙げられる。例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドを、アルキルハライド、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ジアルキルカーボネート等で4級化したもの等が挙げられる。

【0020】(B)は、3級窒素含有ビニル(共)重合体を合成した後に4級化したものであってもよい。4級化の効率の観点から、4級アンモニウムカチオン基含有ビニルモノマーから(共)重合体を得ることが好ましい。また、(B)は、4級アンモニウムカチオン基含有ビニルモノマーと他のビニルモノマーとの共重合体であってもよく、3級窒素含有ビニルモノマーと他のビニルモノマーとの共重合体を合成した後に4級化したものであってもよい。4級化の効率の観点から、4級アンモニウムカチオン基含有ビニルモノマーと他のビニルモノマーとの共重合体が好ましい。

【0021】共重合に使用できるビニルモノマーとしては、下記(a)～(i)が挙げられる。共重合体の場合、(4級アンモニウムカチオン基含有ビニルモノマー)/(他のビニルモノマー)の使用モル比率は、通常1/100～100/0、1、好ましくは50/100～100/1である。4級アンモニウムカチオン基含有(共)重合体の重量平均分子量は、通常1,000～100,000であり、易溶解性の観点から、好ましくは2,000～30,000、さらに好ましくは3,000～10,000である。

【0022】(a)ビニル炭化水素

(a1)脂肪族ビニル炭化水素：エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジオブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン、ブタジエン、イソブレン、1,4-ペンタジエン、1,6-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、前記以外のα-オレフィン等。

(a2)脂環式ビニル炭化水素：シクロヘキセン、(ジ)シクロペンタジエン、ビネン、リモネン、インデ

ン、ビニルシクロヘキセン、エチリデンビシクロヘプテン等。

(a3)芳香族ビニル炭化水素：スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン、クロチルベンゼン、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルシレン、ジビニルケトン、トリビニルベンゼン等。

【0023】(b)ヒドロキシ基含有ビニルモノマー：ヒドロキシスチレン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1,4-ジオール、プロパルギルアルコール、2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル、蔗糖アリルエーテル等。

【0024】(c)含窒素ビニルモノマー

(c1)アミノ基含有ビニルモノマー：アミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、1-ブチルアミノエチルメタクリレート、N-アミノエチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アリルアミン、モルホリノエチル(メタ)アクリレート、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、クロチルアミン、N、N-ジメチルアミノスチレン、メチルα-アセタミノアクリレート、ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリジン、N-ビニルチオピロリジン、N-アリールフェニルジアミン、アミノカルバゾール、アミノチアゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノイミダゾール、アミノメルカプタゾール、これらの塩等。

【0025】(c2)アミド基含有ビニルモノマー：(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N、N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、桂皮酸アミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジベンジルアクリルアミド、メタクリルホルムアミド、N-メチルN-ビニルアセタミド、N-ビニルピロリジン等。

(c3)ニトリル基含有ビニルモノマー：(メタ)アクリロニトリル、シアノスチレン等。

(d)エポキシ基含有ビニルモノマー：グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルリル(メタ)アクリレート、p-ビニルフェニルフェニルオキシド等。

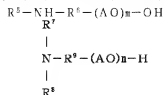
【0026】(e)ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトン

酢酸ビニル、ビニルブチレート、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ジアリルアタレート、ジアリルアジレート、イソプロベニルアセテート、ビニルメタクリレート、メチル4-ビニルベンゾエート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ビニルメトキシアセテート、ビニルベンゾエート、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニル2-エチルヘキシルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニル2-メトキシエチルエーテル、メトキシブタジエン、ビニル2-ブトキシエチルエーテル、3, 4-ジヒドロ1, 2-ビラン、2-ブトキシ-2'-ビニロキシエチルエーテル、ビニル2-エチルメルカプトエチルエーテル、ビニルメルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルフェニルケトン、ジビニルサルファイド、p-ビニルジフェニルサルファイド、ビニルエチルサルファイド、ビニルエチルスルフォン、ジビニルスルフォン、ジビニルスルフォキシド、ジアルキルマレート(2個のアルキル基は、炭素数2~8の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基である)、ジアルキルマレート(2個のアルキル基は、炭素数2~8の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基である)、ポリ(メタ)アリロキシアルカン類[ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシエタン、テトラアリロキシプロパン、テトラアリロキシブタン、テトラメタアリロキシエタン等]等。

【0027】(f) アルキル(メタ)アクリレート
炭素数1~50のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート等。

(g) ポリアルキレングリコール類を有するビニルモノマー

ポリエチレングリコール(分子量300)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(分子量500)モノアクリレート、メチルアルコールエチレンオキ



【0033】一般式(2)において、 R^5 及び R^6 は、それぞれ、 R^5 は1個の、 R^6 は2個の、炭素数1~18の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基である。 R^5 と R^6 との合計炭素数は、通常2~19、好ましくは2~

サイド10モル付加物(メタ)アクリレート、ラウリルアルコールエチレンオキシサイド30モル付加物(メタ)アクリレート等。

(h) 多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート
エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等。

【0028】(i) その他のビニルモノマー
アセトキシスチレン、フェノキシスチレン、エチル α -エトキシアクリレート、イソシアトエチル(メタ)アクリレート、シアノアクリレート、 m -イソプロベニル- α , α -ジメチルメルベンジルイソシアネート等。

【0029】本発明における(B)のHLB値(親水性-疎水性バランス)値は、通常9~24、好ましくは10~23である。場合によっては、さらに好ましくは12~23、とくに好ましくは13~22である。HLB値がこの範囲であれば、処理繊維にウォータースポットが発生が抑制でき、かつ低起泡性の帯電防止剤がさらに得られやすい。

【0030】HLB値は、有機概念図に基づく小田式での計算値を意味し、本計算法については、例えば「乳化・可溶化の技術」(昭和51年、工学図書[株])に記載されている。また、HLB値を導き出すための有機性値及び無機性値の算出については「有機概念図一基礎と応用」(昭和59年、三共出版[株])記載の無機性値表(昭和49年、藤田らの報告)を用いる。ただし、4級窒素部分の無機性値を400とし、界面活性剤の対イオン(塩素イオン、臭素イオン、メトサルフェートイオン等)の有機性及び無機性値は除外してHLB値を算出する。これら(B)の中で好ましいものは、一般式(1)で表される化合物である。

【0031】アミノホスフェート型磷酸エステル(C)としては、例えば、下記一般式(2)で表されるアミノアルコールのリン酸(モノ、ジ)エステル及び下記一般式(3)で表されるアミノアルコールのリン酸(モノ、ジ)エステルが使用できる。

【0032】

(2)

(3)

12、更に好ましくは2~8である。 R^5 と R^6 との合計炭素数がこの範囲であれば、得られた帯電防止剤と他の薬剤(柔軟剤等)との相溶性がさらに良好なものととなる。 m は、通常0又は1~10、好ましくは0又は1~

6、さらに好ましくは0又は1〜4である。mがこの範囲であれば、特に染色されたポリエステル繊維を処理した場合において染色染料の摩擦堅牢度の低下がさらに少なくなる。

【0034】一般式(3)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ、 R^1 は及び R^2 は1個の、 R^3 は2個の、炭素数1〜18の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基である。 $R^1 \sim R^3$ の合計炭素数は、通常3〜20、好ましくは3〜12、更に好ましくは3〜9である。 $R^1 \sim R^3$ の合計炭素数がこの範囲であれば、得られた帯電防止剤と他の薬剤(柔軟剤等)との相溶性がさらに良好なものとなる。nは、通常0又は1〜10、好ましくは0又は1〜6、さらに好ましくは1〜4である。nがこの範囲であれば、特に染色されたポリエステル繊維を処理した場合において染色染料の摩擦堅牢度の低下がさらに少なくなる。一般式(2)及び(3)中のAOは、オキシアルキレン基を表す。AOの炭素数は、通常2、3及び/又は4、好ましくは2及び/又は3である。AOは、通常アルキレンオキシドの付加により形成される。アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-、1,4-、1,3-および2,3-アルキレンオキシドなどが挙げられる。

【0035】 $R^1 \sim R^3$ の具体例として、脂肪族炭化水素基としては、例えば、直鎖状、分枝状又は脂環式の炭化水素基が挙げられ、飽和又は不飽和のいずれであってもよい。また、直鎖状と分枝状等2種以上の基の混合物であってもよい。 R^4 、 R^5 及び R^6 としては、直鎖状飽和脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、カプリル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、セチル基及びステアリル基等の炭素数1〜18のアルキル基が挙げられる。分岐状飽和脂肪族炭化水素基としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec-、tert-ブチル基、ネオペンチル基及び2-エチルヘキシル基等の炭素数3〜18のアルキル基が挙げられる。

【0036】脂環式飽和炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基及びアダマンチル基等の炭素数5〜10のアルキル基が挙げられる。直鎖状不飽和脂肪族炭化水素基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、ペンタデセニル基、オレイル基及びエチル基等の炭素数2〜18のアルケニル基が挙げられる。分岐状不飽和脂肪族炭化水素基としては、イソプロペニル基等の炭素数3〜18のアルケニル基が挙げられる。脂環式不飽和炭化水素基としては、シクロヘキセニル基及びシクロオクテニル基等の炭素数6〜10のアルケニル基が挙げられる。また、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ベンジル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アルキ

ルナフチル基等の炭素数6〜18の基が挙げられる。

【0037】 R^4 及び R^5 としては、直鎖状飽和脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、1,3-プロピレン基、1,4-ブチレン基、1,6-ヘキセン基、カプリレン基、オクチレン基、デシレン基、ラウリレン基、トリデシレン基、ミリスチレン基、セチレン基及びステアリレン基等の炭素数1〜18の直鎖状アルキレン基が挙げられる。分岐状飽和脂肪族炭化水素基としては、1,2-プロピレン基、1,2-および1,3-ブチレン基及び2-エチルヘキセン基等の炭素数3〜18のアルキレン基が挙げられる。

【0038】脂環式飽和炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基及びアダマンチル基等の炭素数5〜10のアルキレン基が挙げられる。直鎖状不飽和脂肪族炭化水素基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、ペンタデセニル基、オレイレン基及びエチレン基等の炭素数2〜18の直鎖状アルケニル基が挙げられる。分岐状不飽和脂肪族炭化水素基としては、1-メチルビニル基等の炭素数3〜18のアルケニル基が挙げられる。脂環式不飽和炭化水素基としては、シクロヘキセニル基及びシクロオクテニル基等の炭素数6〜10のアルケニル基が挙げられる。また、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ベンジル基、トリル基、キシリル基、ナフチレン基、アルキルナフチレン基等の炭素数6〜18の基が挙げられる。これら $R^4 \sim R^6$ の中で好ましいものは脂肪族炭化水素基であり、さらに好ましくは直鎖状飽和脂肪族炭化水素基である。

【0039】一般式(2)で表されるアミノアルコールのリン酸(モノ、ジ)エステルとしては、例えば、エチルアミノエタノールモノホスフェート、ブチルアミノエタノールモノホスフェート、ベンジルアミノエタノールモノホスフェート、エチルアミノエタノールジホスフェート、ブチルアミノエタノールジホスフェート及びベンジルアミノエタノールジホスフェート、ブチルアミノエタノールエチレンオキシド6モル付加物のモノホスフェート、ベンジルアミノエタノールエチレンオキシド2モル付加物のジホスフェート、エチルアミノエタノールプロピレンオキシド4モル付加物のモノホスフェート等が挙げられる。

【0040】一般式(3)で表されるアミノアルコールのリン酸(モノ、ジ)エステルとしては、ジメチルアミノエタノールモノホスフェート、ジエチルアミノプロパノールモノホスフェート、ジブチルアミノエタノールモノホスフェート、ジメチルアミノエタノールジホスフェート、ジエチルアミノプロパノールジホスフェート及びジブチルアミノエタノールジホスフェート、ジエチルア

ミノプロパノールエチレンオキシドとモノプロピレノキシドとモノブロック付加物のモノホスフェート、ジブチルアミノプロパノールエチレンオキシドとモノプロピレノキシドとモノラダム付加物のモノホスフェート、ジブチルアミノエタノールエチレンオキシドとモノ付加物のモノホスフェート、ジブチルアミノプロパノールエチレンオキシドとモノ付加物のモノホスフェート等が挙げられる。

【0041】(C)の製造方法としては、公知の方法が用いられ、例えば、一般式(2)又は(3)のアルコール中に無水リン酸を投入し、攪拌すること容易に得られる。この際の反応温度は、好ましくは0〜150℃、さらに好ましくは20〜90℃である。また、反応時間は、好ましくは2〜4時間である。

【0042】この反応の際、例えば、アルコール/無水リン酸の反応モル比が3/1であればモノエステル/ジエステルがモル比約1/1で得られる。また、反応の際にアルコール中に水を共存させて反応する場合、アルコール/水/無水リン酸の反応モル比を2/1/1としたならば、大部分をモノエステルとして得ることができ、その他リン酸エステルを得る方法として、オキシ塩化リンとアルコールとの反応物から得る方法があるが、この方法の場合アルコール/オキシ塩化リンとの反応モル比を変化させることで、モノエステル、ジエステルが種々の比率で得られる。なお、本発明の場合、(C)のモノエステル/ジエステルのモル比は特に限定されない。

【0043】さらに、反応の際に反応系の粘度を下げる目的で不活性溶剤(例えば、ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン、トルエンやキシレン等の芳香族炭化水素等)を使用してもよい。(C)のうち好ましいものは、一般式(3)で表される化合物である。

【0044】本発明の繊維用帯電防止剤において、(A)、(B)及び(C)の使用比率は、(A)/(B)/(C)の質量比で、通常45〜95/0/5〜25/3〜45である。場合によっては、好ましくは50〜90/1〜20/3〜40、さらに好ましくは60〜90/1〜15/5〜30、とくに好ましくは65〜90/2〜15/5〜25である。(A)の比率が、この範囲である、低湿度下(例えば、20℃、30%RH)での帯電防止性能がさらに良好で、処理繊維のウォータースポットの発現もさらに抑制される。(B)の比率が、この範囲である、期待された帯電防止効果が得られず、起電性が良好になり、金属に対する錆の発生が少なくなる。(C)の比率が、この範囲であると、防錆性及び他のイオン性の薬剤との相溶性がさらに良好となる。

【0045】本発明の繊維用帯電防止剤は、必要により

(A)、(B)及び(C)以外に柔軟剤や防錆剤を含有させることができる。柔軟剤としては、例えば、(変性)シリコーンを使用した柔軟剤(J)及び脂肪族化合物等が挙げられる。(変性)シリコーンを使用した柔軟剤(J)としては、アミノ変性シリコーンが挙げられ、そのアミノ当量の好ましい範囲は300〜50,000である。アミノ当量がこの範囲であると、処理物の耐熱性(白もの[晒]に対して黄変を起こさないこと)及び柔軟性が更に良好になる。脂肪族化合物としては、

(B)以外のカチオン界面活性剤(K)、アニオン界面活性剤(L)及びノニオン界面活性剤(N)が挙げられる。

【0046】(B)以外のカチオン界面活性剤(K)の代表的なものとしては、アミン塩型界面活性剤、これらの4級アンモニウム塩型界面活性剤、ピリジニウム塩型界面活性剤等が挙げられる。アミン型界面活性剤としては、例えば、ソロミンA型、アークベルA型、サバミンA型又はイミダゾリン(塩)型等の界面活性剤が挙げられる。4級アンモニウム塩型界面活性剤としては、ソロミンA型、アークベルA型、サバミンA型又はイミダゾリン型の3級アミン化合物を4級化剤で4級アンモニウム塩としたものが挙げられる。4級化剤としては、前記のものが使用できる。ピリジニウム塩としては、ステアラリドメチルピリジニウムクロライド等が挙げられる。

【0047】アニオン界面活性剤(L)としては、例えば、モノ(ジ)アルキル(炭素数8〜24)スルホコハク酸塩、多価アルコール(炭素数2〜10、水酸基数2〜10)脂肪酸(炭素数8〜24)エステル硫酸エステル塩等が挙げられる。(L)の対イオンとしては、ナトリウム等のアルカリ金属やアンモニウム等の無機アルカリ物質及び(モノ、ジ、トリ)エタノールアミンや(モノ、ジ、トリ)アルキルアミン等のアミン化合物等の有機アルカリ物質が挙げられる。ノニオン界面活性剤

(N)としては、多価アルコール(炭素数2〜10、水酸基数2〜10)の脂肪酸(炭素数8〜24)エステルや多価アルキルアミン(炭素数1〜10、アミノ基数2〜10)の脂肪酸(炭素数8〜24)アミド等が挙げられる。

【0048】防錆剤としては、無機防錆剤(腐食抑制剤)及び有機防錆剤等が使用できる。無機防錆剤としては、例えば、クロム酸ナトリウム塩、亜硝酸ナトリウム塩、硫酸ナトリウム塩及びポリリン酸ナトリウム塩等が挙げられる。有機防錆剤としては、例えば、脂肪酸及び/又は芳香族カルボン酸(炭素数10〜30)、金属石けん(オレイン酸カルシウム、ナフテン酸カルシウム、ラノリン酸マグネシウム等)、石油スルホネートの塩(ナトリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等)、多価アルコール(炭素数2〜10、水酸基数2〜10)の脂肪酸(炭素数8〜24)エステル、アルキルアミン(炭素数8〜24)の脂肪酸(炭素数8〜30)塩、磷酸エ

ステル塩（２－エチルヘキシル燐酸〔モノ、ジ〕エステルナトリウム塩、ラウリルアルコール燐酸〔モノ、ジ〕エステルトリエタノールアミン塩等）等が挙げられる。これらの中で好ましいものは、ポリ燐酸塩、金属石けん、石油スルホネートの塩、多価アルコールの脂肪族エステル、アルキルアミンの脂肪族燐酸、燐酸エステル塩であり、さらに好ましくは多価アルコールの脂肪族エステル、燐酸エステル塩である。

【0049】本発明の繊維用帯電防止剤には、必要によりさらに溶剤、防霉剤、撥水剤、撥油剤、消泡剤、染料変色防止剤、蛍光増白剤、金属封鎖剤、平滑剤、抗菌剤、殺菌剤、防霉剤及び香料等を含有させることができる。溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール及びエチレングリコール等の水溶性溶剤有機溶剤、水並びにこれらの混合物が挙げられる。防霉剤としては、例えば、イソチアゾリン系化合物（２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン、５－クロロ－２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン等）が挙げられる。

【0050】消泡剤としては、例えば、鉱物油系消泡剤、シリコン系消泡剤、金属石けん系消泡剤及びポリエーテル系消泡剤等（例えば、サンプロ〔株〕製、ノブコ 8034 L、フォーマスタ 1407 K、SN デフォーマー 170、SN-500E 等）が挙げられる。染料変色防止剤としては、例えば、次亜リン酸、次亜硫酸塩（ナトリウム、アンモニウム等）及びリン酸二水素アンモニウム等が挙げられる。蛍光増白剤としては、例えば、Kayaphor AS-150（日本化薬〔株〕製）等が挙げられる。金属封鎖剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩、ニトリロ三酢酸ナトリウムや重量平均分子量 20、000 以下のポリカルボン酸ナトリウム塩等が挙げられる。

【0051】（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）の合計 100 質量部に対するこれらの各成分の添加量は、以下のとおりである。柔軟剤は、好ましくは 300 質量部以下、さらに好ましくは 50～200 質量部である。防錆剤は、好ましくは 50 質量部以下、さらに好ましくは 0.1～10 質量部である。溶剤は、好ましくは 2000 質量部以下、さらに好ましくは 100～1000 質量部である。撥水剤は、好ましくは 200 質量部以下、さらに好ましくは 50～150 質量部である。平滑剤は、好ましくは 200 質量部以下、さらに好ましくは 50～150 質量部である。平滑剤は、好ましくは 300 質量部以下、さらに好ましくは 50～200 質量部である。これら以外の上記任意成分においては、各々好ましくは 30 質量部以下、さらに好ましくは 0.1～100 質量部である。なお、（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）の合計 100 質量部に対する、溶剤を除く上記各任意成分の合計添加量は、好ましくは 0、5～1000 質量部である。

A 1 : スルファミン酸グアニジン

【0052】本発明の繊維用帯電防止剤は、（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び必要により溶剤、撥水剤、撥油剤、抗菌剤、殺菌剤、防霉剤、香料、防錆剤、防霉剤、柔軟剤、消泡剤、染料変色防止剤、蛍光増白剤、金属封鎖剤、平滑剤等を公知の方法により混合することにより得られる。なお、本発明の帯電防止剤の形態として、すべての成分をあらかじめ混合して帯電防止剤として、これを繊維に処理してもよく、また、各成分ごとに、又は一部の成分を混合して複数の成分群ごとに、繊維に処理（繊維上ですべての成分を混合する。）する形態であってもよい。

【0053】本発明の繊維用帯電防止剤を適用できる繊維としては、例えば、木綿、ウール、絹、麻等の天然繊維；ポリエステル、ナイロン、アクリル及びスパンデックス等の合成繊維並びにレーヨン及びアセテート等の半合成繊維が挙げられる。また、木綿とポリエステル、ウールとポリエステル等の混紡繊維にも適用できる。また、これらの繊維が綿、糸、編織物等のいずれの加工形態であっても本発明の繊維用帯電防止剤を適用できる。

【0054】本発明の繊維用帯電防止剤を繊維に付与する方法としては、必要により水、およびイソプロピルアルコールなどの親水性有機溶剤で希釈した後、パディング法、浸漬法及びスプレー法等の通常の処理方法を用いることができる。この際の希釈割合は、固形分濃度（溶剤を除く各成分の合計濃度）で、好ましくは 0.01～40 質量％である。本発明の帯電防止剤の使用量は、固形分換算（溶剤を使用する場合これを除いた残量に換算するという意味である。）で、繊維の質量に基づいて、好ましくは 0.01～5 質量％、さらに好ましくは 0.02～3 質量％、とくに好ましくは 0.03～1.5 質量％である。

【0055】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下において、部及び％は、それぞれ質量部及び質量％を示し、使用する（Ｂ）の HLB 値は小 H 式による計算値である。なお、HLB 値を導き出すための有機性値および無機性値の算出については「有機機関一基礎と応用」（昭和 59 年、三共出版〔株〕）記載の無機性値表（昭和 49 年、藤田らの報告値）を用いて行った。ただし、4 級窒素部分の無機性値を 400 とし、さらに活性剤の対イオン（塩素イオンや炭素イオン、メトサルフェートイオンなど）の有機性値及び無機性値を除外して計算を行った。

【0056】製造例 1

下記化合物からなる混合物を室温（20～25℃）で作成し、有効成分 30％の本発明の繊維用帯電防止剤（D1）1,000 部を得た。

[20℃での飽和水溶液の水蒸気圧: 16.5 mmHg] 220部

B1: ヘキシルトリメチルアンモニウムクロライド

[HLB値: 22.2] 30部

C1: N,N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル

(モノエステル: ジエステル モル比1:1) 50部

溶媒: 水 700部

【0057】製造例2 30%の本発明の緩衝用帯電防止剤(D2)1,000

下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分

部を得た。

A1: スルファミン酸グアニジン 220部

B2: セチルトリメチルアンモニウムメトサルフェート

[HLB値: 10.5] 30部

C1: N,N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル

(モノエステル: ジエステル モル比1:1) 50部

溶媒: イソプロピルアルコール 40部

水 660部

【0058】製造例3 30%の本発明の緩衝用帯電防止剤(D3)1,000

下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分

部を得た。

A2: 酢酸カリウム

[20℃での飽和水溶液の水蒸気圧: 3.7 mmHg] 70部

A1: スルファミン酸グアニジン 200部

B3: ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート

[HLB値: 13.3] 12部

C1: N,N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル

(モノエステル: ジエステル モル比1:1) 18部

溶媒: イソプロピルアルコール 40部

水 660部

【0059】製造例4 30%の本発明の緩衝用帯電防止剤(D4)1,000

下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分

部を得た。

A2: 酢酸カリウム 50部

A1: スルファミン酸グアニジン 100部

B3: ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート 45部

C1: N,N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル

(モノエステル: ジエステル モル比1:1) 105部

溶媒: イソプロピルアルコール 40部

水 660部

【0060】製造例5 30%の本発明の緩衝用帯電防止剤(D5)1,000

下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分

部を得た。

A2: 酢酸カリウム 30部

A1: スルファミン酸グアニジン 150部

B3: ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート 60部

C1: N,N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル

(モノエステル: ジエステル モル比1:1) 60部

溶媒: イソプロピルアルコール 40部

水 660部

【0061】製造例6 30%の本発明の緩衝用帯電防止剤(D6)1,000

下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分

部を得た。

A2: 酢酸カリウム 47部

A1: スルファミン酸グアニジン 160部

B3: ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート 3部

C1: N,N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル

17	18
(モノエステル：ジエステル モル比1：1)	90部
溶媒：イソプロピルアルコール	40部
水	660部
【0062】製造例7	30%の本発明の繊維用帯電防止剤(D7)1,000部を得た。
下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分	
A2：酢酸カリウム	50部
A1：スルファミン酸グアニジン	100部
B3：ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート	30部
C1：N,N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル	
(モノエステル：ジエステル モル比1：1)	120部
溶媒：イソプロピルアルコール	40部
水	660部
【0063】製造例8	30%の本発明の繊維用帯電防止剤(D8)1,000部を得た。
下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分	
A1：スルファミン酸グアニジン	265部
B3：ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート	20部
C1：N,N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル	
(モノエステル：ジエステル モル比1：1)	15部
溶媒：イソプロピルアルコール	20部
水	680部
【0064】製造例9	30%の本発明の繊維用帯電防止剤(D9)1,000部を得た。
下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分	
A2：酢酸カリウム	160部
B3：ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート	45部
C1：N,N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル	
(モノエステル：ジエステル モル比1：1)	95部
溶媒：イソプロピルアルコール	40部
水	660部
【0065】製造例10	30%の本発明の繊維用帯電防止剤(D10)1,000部を得た。
下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分	
A1：スルファミン酸グアニジン	220部
B3：ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート	30部
C1：N,N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル	
(モノエステル：ジエステル モル比1：1)	50部
溶媒：水	700部
【0066】製造例11	30%の本発明の繊維用帯電防止剤(D11)1,000部を得た。
下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分	
A1：スルファミン酸グアニジン	220部
B4：ステアリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート	
[HLB値：9.5]	30部
C1：N,N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル	
(モノエステル：ジエステル モル比1：1)	50部
溶媒：イソプロピルアルコール	40部
水	660部
【0067】製造例12	30%の本発明の繊維用帯電防止剤(D12)1,000部を得た。
下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分	
A2：酢酸カリウム	80部
A1：スルファミン酸グアニジン	200部
B3：ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート	5部
C1：N,N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル	

19	20
(モノエステル：ジエステル モル比1：1)	15部
溶媒：イソプロピルアルコール	40部
水	660部
【0068】製造例13	30%の本発明の繊維用帯電防止剤(D13)1,000部を得た。
下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分	
A2：酢酸カリウム	35部
A1：スルファミン酸グアニジン	100部
B3：ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート	45部
C1：N,N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル (モノエステル：ジエステル モル比1：1)	120部
溶媒：イソプロピルアルコール	40部
水	660部
【0069】製造例14	30%の本発明の繊維用帯電防止剤(D14)1,000部を得た。
下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分	
A2：酢酸カリウム	30部
A1：スルファミン酸グアニジン	180部
B3：ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート	70部
C1：N,N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル (モノエステル：ジエステル モル比1：1)	20部
溶媒：イソプロピルアルコール	40部
水	660部
【0070】製造例15	30%の本発明の繊維用帯電防止剤(D15)1,000部を得た。
下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分	
A2：酢酸カリウム	58部
A1：スルファミン酸グアニジン	200部
B3：ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート	2部
C1：N,N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル (モノエステル：ジエステル モル比1：1)	40部
溶媒：イソプロピルアルコール	40部
水	660部
【0071】製造例16	30%の本発明の繊維用帯電防止剤(D16)1,000部を得た。
下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分	
A2：酢酸カリウム	30部
A1：スルファミン酸グアニジン	130部
B3：ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート	10部
C1：N,N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル (モノエステル：ジエステル モル比1：1)	130部
溶媒：イソプロピルアルコール	40部
水	660部
【0072】製造例17	40 30%の本発明の繊維用帯電防止剤(D17)1,000部を得た。
下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分	
A2：酢酸カリウム	40部
A1：スルファミン酸グアニジン	200部
B3：ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート	51部
C1：N,N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル (モノエステル：ジエステル モル比1：1)	9部
溶媒：イソプロピルアルコール	40部
水	660部
【0073】比較製造例1	30%の比較用帯電防止剤(E1)1,000部を得た。
下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分	50

21

22

A' 1 : 焼酸グアニジン	
[20℃での飽和水溶液での蒸気圧16.9 mmHg]	220部
B 3 : ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート	30部
C 1 : N, N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル (モノエステル: ジエステル モル比1:1)	50部
溶媒 : イソプロピルアルコール	40部
水	660部

【0074】比較製造例2 30%の比較用帯電防

下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分

止剤 (E 2) 1, 000部を得た。	
A 1 : スルファミン酸グアニジン	240部
B 3 : ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート	60部
溶媒 : イソプロピルアルコール	40部
水	660部

【0075】比較製造例3 30%の比較用帯電防止剤 (E 3) 1, 000部を得た。

下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分

A 1 : スルファミン酸グアニジン	250部
C 1 : N, N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル (モノエステル: ジエステル モル比1:1)	50部
溶媒 : イソプロピルアルコール	40部
水	660部

【0076】比較製造例4 30%の比較用帯電防

下記化合物からなる混合物を室温下で作成し、有効成分

止剤 (E 4) 1, 000部を得た。	
B 3 : ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート	90部
C 1 : N, N-ジメチルアミノエタノールのリン酸エステル (モノエステル: ジエステル モル比1:1)	210部
溶媒 : イソプロピルアルコール	40部
水	660部

【0077】起泡性・発酵性・アニオン界面活性剤との相溶性の評価

上記製造例1～17で製造した繊維用帯電防止剤 (D 1)～(D 17)及び比較製造例1～4で製造した比較用の繊維用帯電防止剤 (E 1)～(E 4)をそれぞれ用いて起泡性・防錆性・アニオン活性剤との相溶性を評価した。その評価結果を表1～3に示す。なお、それぞれの評価方法は下記の通りである。

(1) 起泡性

帯電防止剤1質量%水溶液50mlを100ml共栓付きメスシリンダーに入れ20回振盪 (ストローク長30cm、振盪速度: 20回/5秒)し、1分間経過後に液面からの泡の量 (ml)を測定する。測定温度は40℃である。泡量が20mm以下の場合に良好と判断する。

【0078】(2) 防錆性

帯電防止剤を1質量%水溶液50mlを100mlガラスビーカーに入れ、ピン針No. 50 (ライオン事務機社製、材質: 鉄 [ニッケルメッキ]、形状: [長さ: 27mm、太さ: 0.7mm]、ジエチルエーテルで洗浄

済みのもの) 5本を木綿のミシン糸で束ねたもの2組 (計10本) をビーカー上部から吊し、液面半分まで浸漬した状態で25℃、72時間放置する。放置後、ピン針を取り出し錆が発生したピン針の本数を数える。錆が発生したピン針の本数が0または1のとき、防錆性が良好と判断する。

【0079】(3) アニオン界面活性剤との相溶性
帯電防止剤1質量%水溶液50mlとラウリル硫酸ナトリウム (試薬一級) 水溶液 (濃度: 0.5質量%) 20mlとを攪拌・混合後、40℃で5時間放置する。放置後の混合液の外観を以下の基準で目視判定する。

「判定」 ○ : スカム・凝集物の発生なし
△△ : スカム・凝集物が極く僅かに認められる
△ : スカム・凝集物が僅かに認められる
△× : スカム・凝集物がやや多く認められる
× : スカム・凝集物が多く認められる

【0080】

【表1】

帯電防止剤		製造例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10
(A)飽和水溶液の水蒸気圧(mmHg, 20°C)	A1	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5		16.5
	A2			3.7	3.7	3.7	3.7	3.7		3.7	
(B)のHLB値		22.2	10.5	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3
比率 質量%	A1 スルファミン酸ナトリウム	73.3	73.3	66.7	33.3	50.0	53.3	33.3	88.3		73.3
	A2 酢酸カリウム			23.3	16.7	10.0	15.7	16.7		53.3	
	B1 ヘキシルトリメチルアンモニウムクロライド*	10.0									
	B2 セチルトリメチルアンモニウムクロライド		10.0								
	B3 ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド			4.0	15.0	20.0	1.0	10.0	6.7	15.0	10.0
	B4 ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド										
C1 N,N'-ジメチルアミノノキシルジエタノール硫酸エステル(モリスル : ジエタノール 1:1)		16.7	16.7	6.0	35.0	20.0	30.0	40.0	5.0	31.7	16.7
起泡性 (mm)		0	15	5	5	15	0	10	5	5	0
防錆性 (本)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
アセトとの相溶性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0081】

【表2】

帯電防止剤		製造例							
		11	12	13	14	15	16	17	
		D11	D12	D13	D14	D15	D16	D17	
(A)飽和水溶液の水蒸気圧(mmHg, 20°C)	A1	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	
	A2		3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	
(B)のHLB値		9.5	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	
比率 質量%	A1 スルファミン酸ナトリウム	73.3	66.6	33.3	60.0	66.6	43.3	66.7	
	A2 酢酸カリウム		26.7	11.7	10.0	19.3	10.0	13.3	
	B1 ヘキシルトリメチルアンモニウムクロライド*								
	B2 セチルトリメチルアンモニウムクロライド								
	B3 ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド		1.7	15.0	23.3	0.7	3.4	17.0	
	B4 ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	10.0							
C1 N,N'-ジメチルアミノノキシルジエタノール硫酸エステル(モリスル : ジエタノール 1:1)		16.7	5.0	40.0	6.7	13.3	43.3	3.0	
起泡性 (mm)		20	5	5	20	0	15	10	
防錆性 (本)		0	1	0	1	0	0	1	
アセトとの相溶性		○	○	○	○△	○	○	○△	

【0082】

【表3】

帯電防止剤		比較製造例			
		1	2	3	4
		E 1	E 2	E 3	E 4
(A)飽和水溶液の	A' 1	16.9			
水蒸気圧(mmHg, 20℃)	A1		16.5	16.5	
(B)のB/B値		13.3	13.3		13.3
比率	A' 1 焼炭クアジン	73.3			
	A1 スルホン酸クアジン		80.0	83.3	
質量%	B3 テトラメチルアミンポリマー	10.0	20.0		30.0
	C1 K ₂ N-ウレタリジン-6-硝酸エステル(モル比 1:1)	16.7		16.7	70.0
起電性(mm)		25	20	15	35
防錆性(本)		0	8	0	0
互との相溶性		○	×	○	○

【0083】実施例及び比較例

上記製造例1～17で製造した繊維用帯電防止剤(D1)～(D17)及び比較製造例1～4で製造した比較繊維用帯電防止剤(E1)～(E4)をそれぞれ用いて、繊維を以下の条件(表4)で処理した布と、未処

試験布 → 処理(パディング法)
(乾燥布) 処理濃度 5 g/l
1 dip-1 nip
絞り率 4.0 %
処理温度: 25℃

理の布とについて、以下の試験方法で行った評価結果を表5に示す。なお、試験に用いた布は、染色(Green)、還元洗浄後のポリエステルタフタである。

【0084】

【表4】
乾燥 → ヒートセット
ビンテナー → ビンテナー
100℃×3分 180℃×30秒

【0085】・試験方法

(4) 摩擦帯電圧

JIS L 1094 繊維及び編物の帯電性試験方法(1997年度版) 5. 2. 摩擦帯電圧測定方法に準じる。ただし、測定温度・湿度は、20℃・30%RH.と20℃・40%RH.との2水準で行う。表5中の測定電圧が低い程、帯電防止効果が良好であることを示

[判定] ○: ウォータースポット(輪ジミ)発生なし
○△: ウォータースポットが極く僅かに認められる
△: ウォータースポットが僅かに認められる
△×: ウォータースポットがやや多く認められる
×: ウォータースポットが多く認められる

す。

(5) ウォータースポット

20℃・40%RH.の室内で、処理布及び未処理布に水滴を一滴落とし、室温下自然乾燥させる。この乾燥布の水を滴下した箇所の周辺に水滴が広がった跡の輪状のシミ(ウォータースポット)の発生状態を以下の基準で目視判定した。

【0086】

40 【表5】

処理布	帯電防止剤	測定項目		
		摩擦帯電電圧 (V)		ウォーター スポット
		20℃、30%RH	20℃、40%RH	
実施例	1 D1	660	180	○
	2 D2	810	220	○
	3 D3	660	190	○
	4 D4	710	210	○
	5 D5	610	130	○
	6 D6	880	240	○
	7 D7	670	190	○
	8 D8	710	200	○
	9 D9	700	200	○
	10 D10	720	210	○
	11 D11	730	200	○
	12 D12	680	180	○△
	13 D13	950	340	○
	14 D14	630	100	○
	15 D15	990	340	○△
	16 D16	700	190	○△
	17 D17	850	240	○
比較例	1 E1	1470	990	○
	2 E2	650	230	○
	3 E3	1120	620	×
	4 E4	1820	660	○
帯電防止剤未処理		4000	3500	○

【0087】表1～5から、本発明の繊維用帯電防止剤は、繊維に対して優れた帯電防止効果を付与するだけでなく、ウォータースポットの発生も少なく、さらに低起

泡性、優れた防錆性、アニオン界面活性剤との優れた相

溶性を有することがわかる。

【0088】

【発明の効果】本発明の繊維用帯電防止剤は、繊維に優

れた帯電防止性を付与し、かつ、ウォータースポットの発現抑制、低起泡性、防錆性及び他の薬剤（特にアニオン界面活性剤）との相溶性に極めて優れている。従って、本発明の繊維用帯電防止剤は、天然繊維、化学繊維及びこれらの混紡交編繊維の帯電防止処理に極めて好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C09K 3/16

D06M 11/11

11/55

11/65

13/292

13/463

識別記号

108

F I

C09K 3/16

D06M 13/292

13/463

11/04

テマコード (参考)

108D

K